

look up ?

DERWENT-ACC-NO: 2002-354954

DERWENT-WEEK: 200239

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pellicle used for preventing attachment of dust to mask
used in photolithographic process in manufacturing
integrated circuit, composed of pellicle film made of
fluorine material and pellicle frame supporting pellicle
film

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI CHEM INC[MITA]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0181845 (June 16, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2001356473 A	December 26, 2001	N/A	006	G03F 001/14

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001356473A	N/A	2000JP-0181845	June 16, 2000

INT-CL (IPC): C09J004/02, G03F001/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001356473A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Pellicle composed of a pellicle film made of a fluorine material and a pellicle frame supporting the pellicle film, the pellicle film is adhered to the pellicle frame through an ultraviolet ray-hardenable fluorine adhesive.

DETAILED DESCRIPTION - The ultraviolet ray-hardenable fluorine adhesive is a fluorine monomer represented by a formula (1). In particular, the fluorine monomer including (metha) acrylic ester or a hydroxyl group of a fluorine monomer can be preferably used.

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CO}_2-(\text{CR}_2\text{H})_n-\text{R}_f$ (1)

R1 = H or methyl group;

R2 = H or hydroxyl group;

Rf = fluorine-contained group;

n = integer of 1 - 6.

USE - Effectively used for preventing the attachment of dust or the like to a mask used in a photolithographic process in manufacturing an integrated circuit.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PELLICLE PREVENT ATTACH DUST MASK PHOTOLITHOGRAPHIC
PROCESS

MANUFACTURE INTEGRATE CIRCUIT COMPOSE PELLICLE FILM MADE
FLUORINE

MATERIAL PELLICLE FRAME SUPPORT PELLICLE FILM

DERWENT-CLASS: A14 A89 G07 P84 U11

CPI-CODES: A04-E10D; A12-E07C; A12-L02A; A12-L02B2; G03-B02D1; G06-D06;
G06-E04;

EPI-CODES: U11-C04E2;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-101009

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2002-278979

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-356473
(P2001-356473A)

(43) 公開日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 1/14		G 0 3 F 1/14	J 2 H 0 9 5
C 0 9 J 4/02		C 0 9 J 4/02	4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-181845 (P2000-181845)

(22) 出願日 平成12年 6 月16日 (2000. 6. 16)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 松岡 英登

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号
三井化学株式会社内

(72) 発明者 津本 高政

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号
三井化学株式会社内

(74) 代理人 100067183

弁理士 鈴木 都男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベリクル

(57) 【要約】

【課題】 フッ素系材料から成るベリクル膜をフッ素系接着剤でベリクル枠に接着するに際し、フッ素モノマーのまま塗工できる紫外線硬化型フッ素系接着剤を用いたベリクルを提供することにある。

【解決手段】 フッ素系材料から成るベリクル膜とベリクル膜を支持するベリクル枠から成るベリクルにおいて、該ベリクル膜が紫外線硬化型フッ素系接着剤を介してベリクル枠に接着されていることを特徴とするベリクル。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系材料から成るペリクル膜とペリクル膜を支持するペリクル枠から成るペリクルにおいて、該ペリクル膜が紫外線硬化型フッ素系接着剤を介してペリクル枠に接着されていることを特徴とするペリクル*



|
R¹

式中、R¹ は水素又はメチル基、R² は水素又は水酸基、Rfはフッ素含有基であり、nは1～6の整数で表されるフッ素系モノマーである請求項1記載のペリクル。

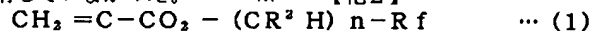
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、集積回路の製造工程におけるフォトリソグラフィ工程で使用されるマスク或いはレチクル（以下、単にマスク等という）に塵埃等が付着するのを防止する目的で用いられるペリクルに関し、より詳細には、フッ素系材料から成るペリクル膜が紫外線硬化型フッ素系接着剤を介してペリクル枠に接着されているペリクルに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ペリクル膜としては主として光をよく透過するニトロセルロースや、酢酸セルロース等から成るものが採用されており、このペリクル膜をアルミニウム、ステンレス等から成るペリクル枠に固定するために、エポキシ系の接着剤等が用いられていた。しかしながら、集積回路の線幅の微細化等が求められていることから、極めて短波長の露光光源を用いることが望まれており、このような短波長の紫外線を用いた場合には、セルロース等の従来のペリクル膜では劣化が激しく、十分な耐久性を得ることができなかった。そのため近年、フッ素系材料から成るペリクル膜が使用されているが、フッ素系ポリマーは離型性に優れているため、従来ペリクル膜をペリクル枠に接着するのに用いられていたエポキシ系等の接着剤では、実用的な接着力を得ることができなかった。また、エポキシ系接着剤では、短波長の紫外線に対して十分な耐光性を有していなかった。



|
R¹

式中、R¹ は水素又はメチル基、R² は水素又は水酸基、Rfはフッ素含有基であり、nは1～6の整数で表されるフッ素系モノマーから成ることが好ましい。

【0006】

【発明の実施形態】本発明のペリクルにおいては、フッ素系材料から成るペリクル膜を紫外線硬化型フッ素系接着剤を用いてペリクル枠に接着することが重要な特徴である。すなわち、フッ素系材料から成るペリクル膜をペリクル枠に接着する接着剤として、同種の紫外線硬化型

*ル。

【請求項2】 前記紫外線硬化型フッ素系接着剤が、下記一般式（1）

【化1】

※【0003】このようなフッ素系材料から成るペリクル膜の接着剤についての問題を解決するために、フッ素系有機物からなるペリクル膜をフッ素系有機物から成る接着剤でペリクル枠に接着してなるペリクルも提案されている（特開平6-67409号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記ペリクルはペリクル膜及び接着剤が同種のフッ素系有機物から成るものであるため、満足し得る接着強度を得ることができるものであるが、この従来技術に開示されている接着剤では、接着剤の溶媒がペリクル膜を溶かしてしまうため、接着の際に色ムラ、ひきつり等を生じたり、また溶媒を除去するためには加熱する必要がある。更に、予めフッ素系重合体を溶剤に溶解して、接着剤溶液を調製することが必要でありフッ素系モノマーをその状態にかかわらず、そのままペリクル枠に施すことができれば、モノマーのまま塗工できると共に、溶媒及び接着剤の調製工程が省略できるので望ましい。従って、本発明の目的は、フッ素系材料から成るペリクル膜をフッ素系接着剤でペリクル枠に接着するに際し、フッ素モノマーのまま塗工できる紫外線硬化型フッ素系接着剤を用いたペリクルを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、フッ素系材料から成るペリクル膜とペリクル膜を支持するペリクル枠から成るペリクルにおいて、該ペリクル膜が紫外線硬化型フッ素系接着剤を介してペリクル枠に接着されていることを特徴とするペリクルが提供される。本発明においては、紫外線硬化型フッ素系接着剤が

【化2】



★のフッ素系モノマーを用いることにより、両者の間の接着性を向上させることが可能になると共に、紫外線を照射することによりフッ素系接着剤を重合硬化させて、ペリクル膜をペリクル枠に接着することが可能となるため、工程を簡略化することやペリクル膜にダメージを与えることも有効に防止できるのである。本発明においては、フッ素系モノマーは液体のままの状態でのペリクル枠に施すことができるので、溶媒に溶解すること等予め接着剤組成物を調製する必要がなく、簡略化された工程で

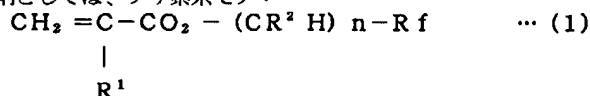
接着作業を行うことができると共に、硬化工程で溶媒が揮散することによるペリクル膜の劣化等も防止できるとい、従来技術からは予想外の作用効果を得ることが可能となったのである。

【0007】(紫外線硬化型フッ素系モノマー)本発明において、ペリクル膜をペリクル枠に接着するのに用いる紫外線硬化型フッ素系接着剤としては、フッ素系モノ*

*マーの(メタ)アクリル酸エステルや水酸基を含有するフッ素系モノマーであることが望ましく、勿論これに限定されないが、下記一般式(1)で表されるフッ素系モノマーを好適に使用することができる。

【0008】

【化3】



式中、R¹は水素又はメチル基、R²は水素又は水酸基、Rfはフッ素含有基であり、nは1~6の整数

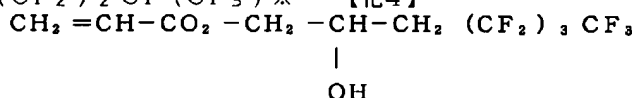
【0009】上記紫外線硬化型フッ素系モノマーにおいて、フッ素含有基Rfとしては、勿論これに限定されないが、-(CF₂)CF₃、-(CF₂)₇CF₃、

-(CF₂)₃CF₃、-(CF₂)₂CF(CF₃)※

※₂、-(CF₃)₂、-(CF₂)₃CF₂H、-(CF₂)₉CF₃、-(CF₂)₈CF(CF₃)₂等を挙げることができ、具体的には、下記のフッ素系モノマーを例示できる。

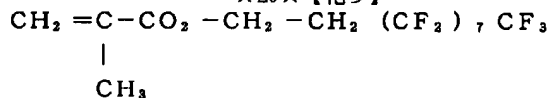
【0010】

【化4】



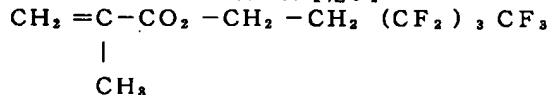
【0011】

★20★【化5】



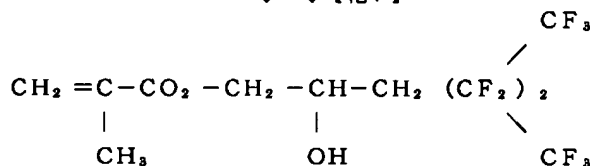
【0012】

☆ ☆【化6】



【0013】

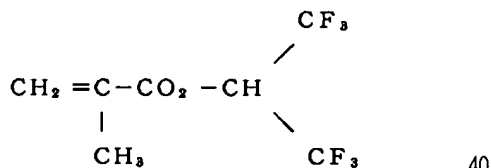
◆ ◆【化7】



【0014】

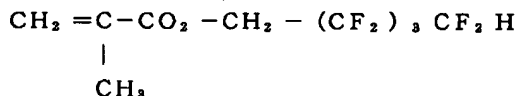
*【化9】

【化8】



【0015】

※



【0016】

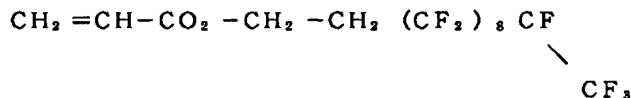
※【0017】

【化10】CH₂=CH-CO₂-CH₂-CH₂-(CF₂)₉CF₃

【化11】

※

5

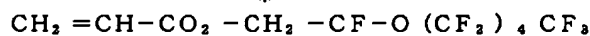
6
CF₃

【0018】

*【0019】

【化12】CH₂=CH-CO₂-CH₂(CF₂)₄

【化13】

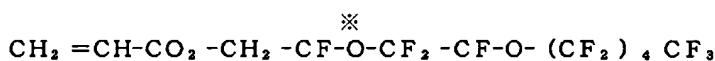
CH₂OH|
CF₃

【0020】

※【0021】

【化14】CH₂=CH-CO₂-(CH₂)₆-(C

【化15】

F₂)₅CF₃|
CF₃|
CF₃

【0022】

★【化17】CH₂=CH-CO₂-(CH₂)₆(CF₂)₃CF₃【化16】CH₂=CH-CO₂-CH₂-(CF₂)₅CF₂H

20 【0024】

【0023】

★【化18】

OH

CF₃CF₃

【0025】また、紫外線硬化型接着剤としては、上記フッ素系モノマー以外にも、下記のフッ素系モノマーを好適に使用することができる。

【0026】

【化19】CH₂=CH(CF₂)₈CH=CH₂

【0027】

【化20】CH₂=CH(CF₂)₈CH=CH₂

【0028】

【化21】CH₂=CH(CF₂)₄CH=CH₂

【0029】

【化22】CH₂=CH(CF₂)₇CF₃

【0030】

【化23】CH₂=CH(CF₂)₇CF₃

【0031】本発明に用いる紫外線硬化型接着剤には、前述したフッ素系モノマーの他、光開始剤や増感剤を併用することもでき、これにより紫外線による重合硬化を迅速に行うことができると共に、重合度を高めることによって接着強度を向上させることも可能となる。光開始剤としては、勿論これに限定されないが、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、ベンゾインブチルエーテル等を挙げることができる。これら光開始剤の中では、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンが、露光感度が高く、耐光性、接着性に優れていること☆50

☆から好適に用いることができ、0.1~10重量%の量で配合することができる。また同様に増感剤としては、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン等を挙げることができる。これら増感剤の中では、ベンゾインが、露光感度が高く、耐光性、接着性に優れていることから好適に用いることができ、0.01~5重量%の量で配合することができる。

【0032】前述した紫外線硬化型フッ素系モノマーは、所望により上記光開始剤等を配合して、直接ベリクル枠に施すことができ、ベリクル膜を載置した後、波長220~600nmの紫外線を照射することによってベリクル膜をベリクル枠に固定することが可能となる。

【0033】(ベリクル膜)本発明のベリクルに用いるベリクル膜は、フッ素系材料から成るものであり、このフッ素系材料としては、勿論これに限定されないが、テトラフルオロエチレンと環状パーフルオロエーテル基を有するフッ素系モノマーとを共重合して得られる非晶質フッ素系重合体を好適に用いることができる。このフッ素系重合体からのベリクル膜の製造は、上記フッ素系重合体をフッ素系溶媒、特にパーフルオロ系の有機溶媒、例えば、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロ(2-プロピルテトラヒドロピラン)、パーフルオロヒドロフラン、パーフルオロオクタ

ン等を用いて0.1乃至20重量%、特に0.3乃至10重量%の濃度に溶解した後、それ自体公知の流延製膜法、例えばスピンコート法、ナイフコート法等により行うことができ、一般にガラス板等の平滑な基体表面に樹脂溶液を流延させて薄膜を形成させ、熱風や赤外線照射等の手段によって乾燥させて残存溶媒を除去するのがよい。形成される薄膜の厚みは溶液粘度や基板の回転速度などを変化させることにより容易に変化させることができ、一般に0.05乃至10 μ mの範囲で用いる光源の波長に対する透過率が高くなるように設定するのがよい。

【0034】本発明のベリクルにおいては、ベリクル膜自体がフッ素系材料から成るもの他、ニトロセルロース等の従来公知のベリクル膜材料から成る薄膜にフッ素系材料から成る反射防止層を積層したベリクル膜にも好適に使用することができる。すなわち、接着剤層に接触する部分がフッ素系材料から成るベリクル膜であれば、本発明に用いる紫外線硬化型フッ素系接着剤と優れた接着性を有し、フッ素系材料から成るベリクル膜と同様の効果を得ることができる。

【0035】(ベリクル棒)ベリクル棒としては、従来公知のものをすべて使用することができ、勿論これに限定されないが、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレススチール等の金属製のものや、合成樹脂製、或いはセラミック製のものを例示することができる。また、本発明のベリクルはベリクル棒の一方の側に前述した接着剤を介してベリクル膜が張設され、他方の側に粘着剤を塗布するか、或いは両面テープを貼着する等してマスク等の上に取り付け可能となる。

【0036】

【実施例】(実施例1)

(ベリクル膜の作製)環状パーフルオロエーテル基を有するサイトップ(旭硝子(株)製商品名)をフッ素系溶剤のIL-263(トクヤマ(株)製商品名)に溶解して6重量%の溶液を調製し、スピンコート法で膜厚0.8 μ mの薄膜を作成した。

【0037】(接着剤の調製)3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート(ダイキンファインケミカル研究所製)を同量の1%炭酸ソーダ水で2回洗浄し、蒸留によってbp68~71 $^{\circ}$ C/0.5mmHgの留分を得た。蒸留で得たこのアクリレート20gに光開始剤としてダロキュア1173(千葉ファインケミカル(株)製)0.60gを加え1時間攪拌溶解して接着剤を調製した。

【0038】(ベリクルの作成)アルミニウム合金製のベリクル棒(縦149mm \times 横122mm、高さ5.8mm、幅2mm)に、内径0.40mm ϕ の塗布針から40秒/5滴の吐出量のもと、10mm/秒の塗布速度でベリクル棒の接着面上に接着剤を塗布した。塗布終了1分後に、作成した薄膜のベリクル膜を貼り付けた後、

220~600nmの波長を持つUV照射装置で90秒間照射し、接着剤を硬化した。続いて、ベリクル棒外側の余分の膜をカッターで切断しベリクルを作成した。

【0039】(ベリクル膜の接着強度の評価)内径0.65mm ϕ の針を用い、薄膜表面の上10mmの距離から65 $^{\circ}$ の角度、圧力0.2メガパスカル(MPa)の空気を約10mm/5秒の速度で薄膜が接着しているベリクル棒の内側に沿って吹きつけ、外ブローの接着性を評価した結果、剥離は認められなかった。同様に薄膜裏面の下10mmの距離から45 $^{\circ}$ の角度で吹きつけて、内ブローの接着性を評価した結果、剥離は認められなかった。以下、実施例2~4及び比較例1~2は、ベリクル膜の作成、ベリクルの作成及びベリクル膜の接着強度の評価については、実施例1と同様な方法で行ったので、詳細な説明は省略する。また、実施例2~4に記載のアクリレートまたはメタクリレートの重合禁止剤の除去と蒸留についても同様な方法で行ったので省略する。

【0040】(実施例2)実施例1の3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレートの代わりに3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレートを用いた以外は実施例1と同様に行った。その結果、外ブローと内ブロー共に剥離は認められなかった。

【0041】(実施例3)3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート18gと3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート2gを混合した後、開始剤のダロキュア1173を0.6g加えて接着剤を調製した。実施例1と同様にベリクルを作成し、接着性を評価した結果、外ブローと内ブロー共に剥離は認められなかった。

【0042】(実施例4)実施例3の開始剤ダロキュアを1.2g加えた以外は実施例3と同様に行った。その結果、外ブローと内ブロー共に剥離は認められなかった。

【0043】(比較例1)実施例1において、溶媒として酢酸ブチルを用い、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート10g、ダロキュア1173を0.3g、酢酸ブチル10gの組成の接着剤を調製し、実施例1と同様にベリクルを作成し、接着性を評価した。その結果、外ブローと内ブロー共にベリクル膜と接着剤との界面で剥離が起こった。

【0044】(比較例2)実施例1において、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレートとダロキュア1173の代わりにエポキシ系接着剤アラルグイトラビッド(昭和高分子(株)製)を使用した以外は、実施例1と同様にベリクルを作成し、接着性を評価した。その結果、外ブローと内ブロー共にベリクル膜と接着剤との界面で剥離が起こった。

【0045】

【表1】

	接着剤配合比＊１			ダロキュア 1173 開始割合	吐出量 sec／５滴	観察結果		
	R-3433	R-1433	M-3433			ブローテスト		膜シワ ＊２
						内ブロー(Mpa)	外ブロー(Mpa)	
実施例１	１			３％	９０	０．１２	０．１２	○
実施例２		１		３％	９０	０．１２	０．１０	○
実施例３		９	１	３％	１６	－	－	△
実施例４		９	１	６％	７．８	０．２０	０．１６	○

*1 R-3433: 3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート

R-1433: 3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート

M-3433: 3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

*2 膜シワ評価: ○…膜シワなし △…引きつり有り ×…膜シワ有り ××…トリミング直後に膜シワ有り

【0046】

【発明の効果】本発明のペリクルにおいては、フッ素系材料から成るペリクル膜をペリクル枠に接着する接着剤として、紫外線硬化型のフッ素系モノマーを用いることにより、ペリクル膜のペリクル枠への接着強度を向上させることが可能になると共に、この紫外線硬化型フッ素系モノマーをそのままの状態でペリクル枠に施すことが*20

*できるので、溶媒に溶解すること等予め接着剤組成物を調製する必要がなく、簡略化された工程で接着作業を行うことが可能となった。しかも、溶媒を使用していないので、重合硬化工程で溶媒が揮散することがなく、揮散溶媒によるペリクル膜の劣化等を有効に防止することもできた。

フロントページの続き

(72)発明者 倉田 洋行
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内

(72)発明者 近藤 正浩
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内

Fターム(参考) 2H095 BC39
4J040 DF061 GA03 GA05 JB07
LA06 MA02 MA03 MA04 MA10
NA20 PA32